ZUR KENNTNISS

DES

DI-PARA-NITRO-STILBENS

UND DES

DI-ORTHO-NITRO-STILBENS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

FELIX BAUER

AUS DRESDEN.

ACAD.
BIBL.

LEIPZIG.
DRUCK VON G. KREYSING.
1888.

ZUR KENNTNISS

DES

DI-PARA-NITRO-STILBENS

UND DES

DI-ORTHO-NITRO-STILBENS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

FELIX BAUER

AUS DRESDEN.

LEIPZIG.

DRUCK VON G. KREYSING.

1888.

SEINER GUTEN MUTTER

IN LIEBE UND DANKBARKEIT.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0096

Die Verschiedenheit in den Reaktionen der anorganischen und organischen Chemie besteht wesentlich darin, dass hier die Bedingungen eine grosse Rolle spielen, unter denen die wirkenden Agentien zusammenkommen, während sie dort mehr oder weniger in den Hintergrund treten. Deshalb sehen wir bei anorganischen Reaktionen immer nur ein Produkt entstehen, selten mehrere neben einander; einerlei in welchen Mengenverhältnissen die Substanzen auf einander einwirken; einerlei ob die Reaktion in der Hitze oder Kälte, unter vermindertem oder erhöhtem Drucke, bei Sonnenlicht oder im Dunkeln, in verdünnter oder concentrirter Lösung vor sich geht. Schmelzen wir z. B. Schwefel und Eisen zusammen, so entsteht immer das Einfach-Schwefeleisen: Fe S, welche Mengen von Schwefel und Eisen man auch anwendet und unter welchen Umständen man die Operation vor sich gehen lässt. Ein gewisses Minimum von Wärmezufuhr ist nöthig, um die Einwirkung überhaupt in Gang zu bringen — sonst nichts. Und doch kennen wir noch eine Verbindung des Eisens mit dem Schwefel: Fe S_2; soviel man auch Schwefel im Ueberschuss beim Zusammenschmelzen mit dem Eisen nehmen mag; auf diesem Wege ist diese Verbindung nicht darstellbar. —

Ganz anders in der organischen Chemie! Hier entsteht kaum ein Produkt für sich allein, seine Darstellung hat immer zahlreiche Nebenreaktionen im Gefolge, welche auszuschliessen oft unmöglich ist. Eine glatte Synthese

ist hier Ausnahme, während sie auf dem Gebiete der anorganischen Chemie Regel ist. Infolgedessen muss man sehr wesentlich die physikalischen Bedingungen betonen, unter denen ein gewisses Produkt entsteht. Man muss die Agentien abwägen, sie in bestimmten Lösungen anwenden, die Temperaturen messen ect. ect. Selbst wenn man unter Verhältnissen arbeitet, die für die Darstellung eines gewissen Körpers die günstigsten sind, so erhält man doch fast nie — wie schon erwähnt — dies Produkt einzig allein. Die Erscheinung erklärt sich dadurch, dass die Einwirkung aller Moleküle des einen Körpers auf alle Moleküle des andern nicht gleichzeitig stattfindet; vielmehr setzen sich die einzelnen Moleküle nacheinander um, so dass in jedem nächsten Augenblick die Bedingungen innerhalb der Reaktionsmasse andre sind, als sie es vorher waren; denn auch das bereits fertig gebildete Produkt beeinflusst unter Umständen wieder seinerseits den Gang der Umsetzung.

Dieser Thatsache begegnen wir z. B. bei der Darstellung des Isopropyljodid's aus Glycerin und Jodwasserstoffsäure. Die Zwischenprodukte, welche hier entstehen, sind Glyceryltrijodid, Allyljodid und Propylen. Das Glyceryltrijodid ist überhaupt noch nicht isolirt worden, es zerfällt im Augenblick der Entstehung; Propylen kann in Gegenwart von HJ nicht bestehen; stabiler dagegen ist das Allyljodid, es destillirt mit dem Endreaktionsprodukt, dem Isopropyljodid in kleinen Mengen über; und zwar können wir es durch kein Mittel erreichen, direkt aus dem Reaktionskolben ein Destillat von reinem Isopropyljodid zu erhalten. Das Rohprodukt muss mehrere Male destillirt, das Destillat mit Jodwasserstoffsäure übersättigt werden, dann erst ist nach einiger Zeit alles Allyljodid in Isopropyljodid übergeführt. — Die Bildung so vielfacher Zwischenprodukte ist der anorganischen Chemie fremd.

Selbst dann, wenn ein organischer Körper durch ein Agens nur nach einer ganz bestimmten Richtung hin zerlegt wird, ist es nicht nöthig, dass blos ein gewisses

Produkt entsteht; es können sich vielmehr auch Jsomere bilden. — So wird in die Benzoesäure durch Salpeterschwefelsäure eine Nitro-Gruppe ohne jede Nebenreaktion eingeführt. Aber gleiche procentische Zusammensetzung berechtigt nicht, organische Körper für identisch zu halten. Es entstehen die drei isomeren Säuren, die meta-, die ortho- und die para-Nitrobenzoesäure. — Auch derartige Complicationen sind bei anorganischen Umsetzungen der Hauptsache nach ausgeschlossen.

Es ist klar, dass die Entstehung mehrerer Produkte nebeneinander dort am häufigsten anzutreffen sein wird, wo wir es mit einem Agens zu thun haben, welches überhaupt leicht mit organischen Verbindungen in Wechselwirkung tritt. Ein solcher Körper ist das Aetzkali. Und in der That finden wir hier eine grosse Abhängigkeit des entstehenden Produktes von den äusseren Bedingungen. Z. B. ist die Wirkung eine andre, wenn wir statt verdünnter, concentrirte Kalilauge auf Acetessigester einwirken lassen. Verdünnte Kalilauge giebt mit Sulfonsäuren Salze, während in der Kalischmelze die Sulfongruppe durch Hydroxyl ersetzt wird.

Aber nicht blos so. Namentlich von Interesse ist es, zu beobachten, wie sehr die Wirkung der Kalilauge von dem Einflusse gewisser Substituenten auf das reagirende Molekül abhängt. Von den vielen Beispielen, welche man hier anführen könnte, sei namentlich das Verhalten der Halogenverbindungen gegen Kalilauge in's Auge gefasst:

Versucht man die Haloidalkyle bezüglich ihres Verhaltens zur Kalilauge zu klassifizieren, so kann man von ihrer grossen Zahl zuerst eine kleine Gruppe abtrennen, deren Halogen überhaupt nicht mit Kalilauge in Wechselwirkung tritt. Es sind das diejenigen aromatischen Halogenverbindungen, in welchen das Halogen direkt im Benzolkern sitzt, ohne dass es von einer in Ortho- oder Para-Stellung befindlichen Nitro-Gruppe beweglich gemacht wird. — So wird Chlorbenzol nicht durch alkoholisches Kali angegriffen, selbst in der Kalischmelze bleibt es unverändert. —

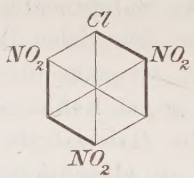
Die Mehrzahl der organischen Halogenverbindungen tritt indessen mit Kali in Wechselwirkung. Ohne Zwang kann man nach dem Verlauf der Umsetzung die Haloidalkyle in solche scheiden, welche ihr Halogen gegen die Hydroxylgruppe austauschen und solche, welche unter Abspaltung von Halogenwasserstoff ungesättigte Verbindungen liefern. Z. B.:

$$C_2 H_5 J + KOH = C_2 H_4 + KJ + H_2 O;$$

dagegen: $C_6 H_5 . CH_2 Cl + KOH = C_6 H_5 . CH_2 . OH + KCl.$

Unter welchen Bedingungen die beiden verschiedenen Umsetzungen stattfinden, darüber lassen sich durchgreifende Gesetzmässigkeiten nicht aufstellen, immerhin ist es möglich, einige allgemeine Gesichtspunkte anzugeben.

A priori schon ist die Bildung einer ungesättigten Verbindung nicht so durchgängig möglich, wie der Austausch des Halogen's gegen Hydroxyl. Nur dann, wenn das Haloidalkyl aus mindestens 2 Kohlenstoffatomen besteht, ist eine ungesättigte Verbindung denkbar; es ist ferner nöthig, dass das dem halogenisirten Kohlenstoffatom benachbarte C mit Wasserstoff verbunden ist. — So ist die Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoff's aus Methylchlorid ausgeschlossen. — Das symetrische Trinitromonochlorbenzol:



entspricht der zweiten Grundforderung nicht, es muss infolgedessen das Phenol die Pikrinsäure geben.

Neben diesen Umständen, welche von vornherein die Verdichtung innerhalb eines Molekül's ausschliessen, sei gleichzeitig der Fall erwähnt, wo die Natur der Verbindung eine grössere Verdichtung des Molekül's nicht zulässt: Ich habe die aromatischen Halogenverbindungen im Auge, die den Wasserstoff für die Halogenwasserstoffbildung von einem

Kohlenstoffatom des Benzolkernes wegholen müssten. Aus dem p-Nitrochlorbenzol $NO_2 . C_6 H_4 . Cl$ würde dann ein Körper $NO_2 . C_6 H_3$ entstehen müssen. Aus dem sonst so resistenten Benzolkern müsste dann natürlich ein ganz anderer, nicht aromatischer Körper werden, der mit den Benzolderivaten nicht in Beziehung zu bringen wäre, denn die Grundlage aller aromatischen Verbindungen ist eben ein sechswerthiger Kohlenstoffkern C_6; es muss also hier eine Hydroxylgruppe eintreten. — Hierher gehört auch z. B. das Benzylchlorid und ähnliche Verbindungen. —

Im Gegensatz zu diesen Körpern, welche bereits einen höchsten Grad der Verdichtung besitzen, seien die Halogenadditionsprodukte des Benzol's erwähnt. Aus ihnen lässt sich der Halogenwasserstoff besonders leicht abspalten. So giebt Benzolhexachlorid beim Erwärmen mit Kali drei Moleküle Salzsäure ab unter Bildung von 1, 2, 4 — Trichlorbenzol.

Im grossen Ganzen herrscht unter den fetten Halogenkohlenwasserstoffen, auch wenn sie mit aromatischen Alkylen verbunden sind, die Neigung, durch Einfluss der Kalilauge in ungesättigte Verbindungen überzugehen. So geht die Darstellung des Aethylen's aus dem Aethylchlorid mit Leichtigkeit von statten, ebenso die des Styrol's aus Phenylaethylchlorid.

Der Verlauf der Wechselwirkung wird nicht nur durch die Natur des halogenisirten Kohlenwasserstoffes selbst bestimmt, einen wesentlichen Einfluss haben auch weitere acide Substituenten des Haloidalkyl's auf die Umsetzung. So scheint das Halogen im allgemeinen dann durch Hydroxyl ersetzt zu werden, wenn der saure Bestandtheil mit dem Halogen an ein Kohlenstoffatom gebunden ist. Während andernfalls die ungesättigte Verbindung entsteht:

So bildet sich aus α-Chlorpropionsäure fast nur Aethylidenmilchsäure, während die β-Chlorpropionsäure grösstentheils Acrylsäure liefert. Des Ferneren sei an alle die Mono-, Di- und Tri-Halogenverbindungen erinnert, welche das Halogen an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden haben. So

sehen wir aus Aethylidenchlorid den Acetaldehyd entstehen, der aus dem anfänglich gebildeten intermediären Aethylidenglycol durch Wasserabspaltung entstanden ist. Aus Chloroform und allen den Verbindungen, welche die Gruppe — CX_3 besitzen, erhalten wir mittelst der Kalilauge Ameisensäure etc., also eine Umwandlung des CX_3 in die Carboxylgruppe — CO.OH. Auch hier nimmt man die vorherige Bildung der hypothetischen Ortho- Carboxylgruppe — $C(OH)_3$ an.

Was den eigenthümlichen Process der Abspaltung von Halogenwasserstoff anlangt, so ist der innere Mechanismus dieser Reaktion keineswegs klar. Streng genommen dürfte man wohl kaum von einer Salzsäureabspaltung reden, denn es ist doch sehr unwahrscheinlich, dass sich in Gegenwart des Kali's das Halogen und Wasserstoff vereinigen, um dann sofort wieder zerlegt zu werden. Es ist am einfachsten, anzunehmen, dass das Kalium durch seine intensive Affinität zu dem Halogen die Reaktion einleitet, und dass dann erst die nascirende Hydroxylgruppe im Verein mit der frei gewordenen Affinität des Kohlenstoffatomes, an dem das Halogen sass, auf ein Wasserstoffatom einwirkt, dieses löst und unter Wasserbildung die ungesättigte Verbindung herstellt. Wollte man die intermediäre Bildung eines Alkohol's annehmen, so wäre nicht einzusehen, warum dieser sich unter Wasserbildung zersetzen sollte, da wir die meisten Alkohole als beständige Körper kennen, die keineswegs so leicht in ungesättigte Verbindungen übergehen.

Besonders interessant ist es, die Wirkung der alkoholischen Kalilauge auf Benzylchlorid einestheils und anderseits auf Nitrobenzylchlorid zu vergleichen. Benzylchlorid reagirt nur schwierig mit der Kalilauge und als Reaktionsprodukt finden wir Benzylalkohol vor.

Dagegen zeigte Strakosch[1]) zuerst, dass aus p - Nitro-

[1]) Strakosch, Ber. 6. p. 328.

benzylchlorid durch alkoholische Kalilauge eine Condensation zweier Mol. unter Bildung des Di-p-nitro-Stilben's stattfindet u. zwar mit der grössten Leichtigkeit, ein Vorgang, der bei rein fetten Verbindungen noch nicht beobachtet wurde. Die Condensation des p-Nitrobenzylchlorides überrascht, wie bereits gesagt, durch die Leichtigkeit, mit welcher sie vor sich geht, und es war jedenfalls von Interesse zu untersuchen, ob die Synthese eben so gut gelänge, wenn die Nitrogruppe sich in einer anderen Stellung befindet. — Herr Dr. K. Elbs veranlasste mich, die Darstellung des p-Nitrostilben's zu wiederholen und zugleich die analogen Experimente mit dem o-Nitrobenzylchlorid vorzunehmen. Es hatte dies noch das besondere Interesse, dass man ev. über die merkwürdige Isomerie zwischen Hydrobenzoin u. Iso-Hydrobenzoin Aufschluss erlangen u. Erfahrungen darüber machen konnte, wieweit die Additionsfähigkeit des Stilben's durch die Nitrogruppen in para- oder ortho-Stellung beeinflusst würde. Bei dieser Gelegenheit wurden zugleich einige Derivate der erhaltenen Nitrostilbene dargestellt, die mit obigen Synthesen in folgenden Blättern beschrieben sind.

Darstellung des Di-p-nitro-Stilben's.

Es war zuerst Strakosch[1]), der in der Absicht, aus p-Nitrobenzylchlorid den Alkohol darzustellen, alkoholisches Kali auf das Nitrobenzylchlorid einwirken liess und dabei unvermuthet das Di-p-nitro-Stilben erhielt. Die Methode, nach welcher Strakosch das Di-p-nitro-Stilben darstellte, wurde auch hier beibehalten.

Was zunächst die Darstellung des p-Nitrobenzylchlorid's betrifft, so wurde dazu ein Benzylchlorid verwandt, das durch Destillation des rohen, käuflichen Produktes erhalten worden war. Das Benzylchlorid siedet bei 176° C. Es wurde das Destillat aufgefangen, welches zwischen 174° — 178° übergeht. Auf diese Weise bekam man aus 1 kg. rohen Materials ungefähr 650 gr. gereinigten Benzylchlorid's.

Die Nitrirung wurde nach der ebenfalls von Strakosch[2]) gegebenen Vorschrift ausgeführt. In rauchende Salpetersäure von spec. Gew. 1,48 wurde bei einer Temparatur von circa — 10° C solange Benzylchlorid unter Umschütteln eingetropft, als sich noch in der Salpetersäure löste. Sobald sich die Salpetersäure beim Eintragen des Benzylchlorides trübt, muss das Zufügen des letzteren unterbrochen werden. Man überlässt hierauf das Gemisch einige Zeit sich selbst und giesst es dann in ein Gefäss mit viel Wasser, worin sich das nitrirte Produkt zu Boden setzt, zunächst als Oel,

[1]) Strakosch, Ber. 6. p. 328.
[2]) Strakosch, Ber. 6. p. 1056.

das jedoch nach einigem Stehen zu einem Krystallbrei erstarrt. — Es ist sehr zweckmässig, die Nitrirung unter guter Kühlung vorzunehmen, da andernfalls die Ausbeute an p-Verbindung eine erheblich geringere ist. Je nach der Temperatur, bei welcher nitrit wurde, ist dann der Krystallbrei von geringerer oder grösserer Consistenz. Er wird auf einen Trichter mit Platinkonus gebracht und von dem beigemengten hellgelben Oel durch Absaugen und Waschen mit Wasser so gut als möglich befreit. Durch mehrmaliges Waschen mit wässrigem Alkohol erhält man dann schön hellgelbe Krystalle, welche einen Schmelzpunkt von 72° haben, also reines p-Nitrobenzylchlorid sind.

Das Oel, welches man bei der Darstellung erhält, liefert bei längerem Stehen — besonders schnell bei Winterkälte — noch beträchtliche Mengen von Krystallisationen, welche anfänglich hauptsächlich aus p-Nitrobenzylchlorid, später jedoch aus der o-Verbindung bestehen. Die zuerst ausgeschiedenen Krystalle kann man — wie oben — auf p-Verbindung verarbeiten, während die späteren Portionen durch fraktionirte Krystallisation in o- und p-Nitrobenzylchlorid getrennt werden können. Die Krystalle der o-Verbindung zeigen einen tafelförmigen Habitus und sind meist in grösseren Individuen aufgewachsen. Das p-Nitrobenzylchlorid dagegen ist leicht an seinem nadelförmigen Gefüge zu erkennen. Das Oel, welches man immer in beträchtlichen Mengen erhält, besteht nach Nölting[1]) aus einem Gemisch von Benzylchlorid und p-Nitrobenzylchlorid mit dem o-Nitrochlorid als Hauptbestandtheil. Da die oben gegebene Darstellungsmethode für die Gewinnung des o-Produktes unbequem ist und nur geringe Ausbeute liefert, so musste es mein Bestreben sein, die in dem Oel enthaltene Menge zu gewinnen. Es wurde versucht, das Oel durch nochmaliges Nitriren des darin enthaltenen Benzylchlorides erstarren zu machen, doch erfüllte sich die Er-

[1]) Nölting, Ber. 17. p. 385.

wartung nicht. Starke Kältemischungen brachten keine neuen Krystallisationen, und ebenso war es unmöglich, durch Destillation mit Wasserdampf die einzelnen Componenten zu trennen.

Bei der Gewinnung des Di-p-nitro-Stilben's wurden genau die von Strakosch gegebenen Vorschriften beobachtet.

Das p-Nitrobenzylchlorid wurde in Alkohol gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade erwärmt und die äquivalente Menge Aetzkali, in Wasser gelöst, zugesetzt. Die Ausscheidung des Nitro-Stilben's erfolgt momentan, so dass die ganze Lösung nach wenigen Augenblicken durch die voluminösen, gelben Flocken des Di-p-nitro-Stilben's fast zu einem Brei gesteht. — Es ist hinzuzufügen, dass es vortheilhaft ist, mit möglichst verdünnten Lösungen zu arbeiten, da unter solchen Umständen Nebenreaktionen fast ganz vermieden werden, die die Synthese dann nicht unerheblich begleiten, wenn man concentrirte Lösungen anwendet. Das roh erhaltene Stilben wird von der Mutterlauge abfiltrirt und mit heissem Wasser so lange gewaschen, bis das Filtrat keine alkalische Reaktion mehr zeigt. Obgleich das homogene, schön gelbe Aussehen des so gereinigten Produktes auf ein reines Präparat schliessen lässt, enthält es doch noch eine gute Menge fremder Bestandtheile, die jedoch durch Umkrystallisationen aus Nitrobenzol von diesem zurückgehalten werden. Je nach dem schnelleren oder langsameren Erkalten erhält man das reine Di-p-nitro-Stilben in schwefelgelben, feinen Flocken oder gelben Kryställchen mit einem Stich in's Grünliche.

Behufs Rückgewinnung des Nitro-Stilbens einerseits und des Nitrobenzols anderseits wurde die Nitrobenzol-Mutterlauge mit Wasserdampf destillirt. Neben dem reichlich übergehenden Nitrobenzol gingen kleine Mengen eines Körpers mit fort, die sich schleierartig über dem Oele ausbreiteten. Der Rückstand, welcher mit Wasserdampf nicht flüchtig war, besass ein schmieriges, braunes Aussehen, das keineswegs zu weiteren Untersuchungen einlud. — Auch

anhaltendes Extrahiren des rohen Nitro-Stilben's mit heissem Alkohol führt zu einem fast ganz reinen Produkte. Der Alkohol geht anfangs ziemlich intensiv gelb gefärbt durch das Filter und hinterlässt beim Verdunsten einen gelben nicht krystallisirenden Körper. Derselbe schmilzt unter siedendem Alkohol oder Wasser zu einer braunen syrupösen Masse und ist in Wasser, Säuren und Alkali unlöslich, auch Alkohol löst ihn durchaus nicht reichlich. Der Körper ist mit Wasserdampf flüchtig und scheint sich dabei in zwei Componenten zu zerlegen, den bereits erwähnten, sich schleimartig absetzenden Körper und ein Oel, das natürlich, als auch Nitrobenzol mit dem Wasserdampf überging, von diesem verdeckt wurde. Analysen konnte ich leider von den Körpern nicht ausführen, da sie nur in geringer Menge isolirt werden konnten. Es sei daher nur ihre Existenz erwähnt. Uebrigens ist es leicht, das Di-p-nitro-Stilben approximativ auf seine Reinheit zu prüfen. Wird nämlich das Nitro-Stilben beim Erhitzen auf circa 100° weich und knetbar, so enthält es noch von den eben erwähnten Substanzen beigemengt, verändert es sich nicht, so wird es ziemlich rein sein. Je nach der Concentration der Lösungen, in welchen man die Stilbensynthese vornimmt, erhält man ausserdem noch grössere oder geringere Spuren eines dritten Körpers, einer Säure, die in der alkalischen Mutterlauge gelöst ist und daraus durch Säuren ausgefällt werden kann. Diese Verbindung ist es, welche der Mutterlauge die braune Färbung ertheilt, sie sieht unscheinbar schwarzbraun aus und war auch in ihren Salzen nicht krystallinisch zu erhalten. Den Angaben, welche Strakosch über das Di-p-nitro-Stilben macht, sei noch beigefügt, dass es in conc. Schwefelsäure ziemlich leicht löslich ist und durch Wasser unverändert wieder ausgefällt wird. Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig. Die Löslichkeit in allen Lösungsmitteln ausser Nitrobenzol ist äusserst gering. 100 Theile Chloroform lösen bei 19° C 1,139, 100 Theile Schwefelkohlenstoff bei 17° C nur 0,209 Theile Di-p-nitro-Stilben.

Oxydation des Di-p-nitro-Stilben's.

Wenn man das Di-p-nitro-Stilben in wässriger Kaliumpermanganatlösung suspendirt, so ist in der Kälte wenigstens keine Reaktion wahrzunehmen. Kocht man die Lösung, so scheint eine geringe Einwirkung stattgefunden zu haben, indessen ist diese viel zu gering, um das Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel für das Di-p-nitro-Stilben angeben zu können. — Anders verhält es sich gegen Chromsäure, durch diese wird es leicht und glatt in p-Nitrobenzoësäure übergeführt. Die Reaktion wurde in Eisessiglösung unter Einwirkung äquivalenter Mengen Stilben's und Chromsäure ausgeführt. Die erhaltene p-Nitrobenzoësäure zeigte ohne weitere Reinigung einen Schmelzpunkt von 236° C. Die reine Säure schmilzt bei 239° C.

Darstellung des Di-p-nitro-Stilben-Bromid's.

$$NO_2 - C_6H_4 - CHBr$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$NO_2 - C_6H_4 - CHBr$$

Die Addition von Brom an das Di-p-nitro-Stilben lässt sich nicht wohl in Lösung vornehmen, weil bei gewöhnlicher Temperatur die Löslichkeit des Stilben's eine zu geringe ist, während das Bromid höhere Temperatur nicht vertragen kann, denn es zerlegt sich leicht in Tolan und Bromwasserstoff. Am besten breitet man trockenes, gepulvertes Nitro-Stilben in dünner Schicht auf Glasplatten aus, über welche man eine Glasglocke stülpt. Bringt man nun Brom unter die Glocke und setzt den Apparat dem Sonnenlichte aus, so geht die Absorbtion des Brom's befriedigend vor sich. Die gelbliche Farbe des Nitro-Stilben's verblasst etwas, und aus der vorher krystallinischen oder flockigen Substanz haben sich jetzt kleine, runde Aggregate gebildet. Die Additionsfähigkeit für das Brom ist durch den Eintritt der beiden Nitrogruppen in das Stilbenmolekül

bedeutend geschwächt. Eine Trennung des Bromides von geringen Mengen unveränderten Nitro-Stilben's scheint wegen der Schwerlöslichkeit und geringen Beständigkeit des Bromides nicht gut möglich. Deshalb musste die Reinigung des Rohproduktes darauf beschränkt bleiben, durch Verdunsten das mechanisch anhaftende Brom wegzuschaffen und durch Auswaschen mit Alkohol eine geringe Beimengung zu entfernen, welche in das Lösungsmittel mit gelber Farbe übergeht. Aus diesem Grunde gaben verschiedene Brombestimmungen stets zu niedrige Resultate.

Berechnet	Gefunden
37,3 % Br.	1) 33,1 2) 36,3 3) 35,4 %

Immerhin lassen diese Analysen keinen Zweifel über das Vorliegen des Di-p-nitro-Stilben-Bromides aufkommen.

Dasselbe ist ein weisses, kaum krystallinisches Pulver, welches in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer oder gar nicht löslich ist. Sein Schmelzpunkt liegt oberhalb 300°, lässt sich jedoch nicht wohl bestimmen, weil bereits bei viel niedrigerer Temperatur Abspaltung von Halogenwasserstoff eintritt. So darf man das Bromid nicht auf 110° erhitzen, wenn man es trocknen will, da schon bei dieser Temperatur Zersetzung eintritt. Behandelt man das Bromid mit essigsaurem Kali, so gelingt die Ersetzung des Brom's durch den Essigsäurerest. Es entsteht dann der

Di-p-nitro-Hydrobenzoinessigsäureester.

$$
\begin{array}{l}
NO_2-C_6H_4-CH-CH_2-COOC_2H_5 \\
\qquad\qquad\qquad\;\; | \\
NO_2-C_6H_4-CH-CH_2-COOC_2H_5
\end{array}
$$

Das Di-p-nitro-Stilben-Bromid reagirt mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat im offenen Gefäss nur sehr unvollkommen. Trotz andauerndem Kochen mit absolutem Alkohol wurden doch nur geringe Mengen umgesetzt. Wenig bessere Resultate werden erhalten, wenn man statt in alkoholischer in Eisessiglösung arbeitet. Infolge dieser

geringen Ausbeute war es am vortheilhaftesten, die Umsetzung im zugeschmolzenen Rohr vor sich gehen zu lassen. Aequivalente Mengen des Bromides u. Kaliumacetat's, einerlei, ob in Eisessig oder alkoholischer Lösung, im geschlossenen Rohr auf 160° erhitzt, gaben dann befriedigende Resultate. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, worauf der Ester als hellgelber, flockiger Niederschlag ausfiel. Er wurde abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und schliesslich am besten aus Essigäther umkrystallisirt.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

Angewandte Substanz: 0,5156 g
Volumen des gefundenen N: 33,6 cc
Barometerstand: 741,0 mm
Temperatur: 14° C.

Daraus gefunden:	Berechnet:
7,47% N	7,22% N

Der Di-p-nitro-Hydrobenzoinessigsäureester löst sich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, namentlich beim Erwärmen, leicht auf. Er scheidet sich beim Eindunsten in kleinen, unscheinbaren, hellgelben Krystallen ab. Die Lösungen verharzen an der Luft sehr leicht, so dass man z. B. aus einer Eisessiglösung einen ganz verharzten, rothbraunen Körper erhält. Die Krystalle bräunen sich beim Erhitzen auf circa 210° C und schmelzen gegen 340° C. — Es wäre bei gut ausgebildeten Krystallen interessant gewesen, zu untersuchen, ob auch hier die eigenthümliche Isomerie zwischen Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin auftritt. Unter obigen Umständen war es jedoch zu schwierig, diese Frage zu beantworten.

Di-p-nitrotolan.

$$NO_2 - C_6 H_4 - C \equiv C - C_6 H_4 - NO_2$$

Es wurde bereits oben erwähnt, dass das Di-p-nitro-Stilben-Bromid ausserordentlich leicht Bromwasserstoff abspaltet. Es entsteht alsdann aus dem Di-p-Nitrodiphenyl-aethylenbromid das Di-p-nitrodiphenylacetylen:

$$p\ (NO_2).\ C_6\ H_4\ .\ C{\equiv}C\ .\ C_6\ H_4\ .\ (NO_2)\ p.$$

Erhitzt man z. B. das Bromid auf einem Uhrglas, auf welches man einen Trichter aufsetzt, so sublimirt das Di-p-nitrotolan an die Trichterwandungen in schönen, gelben Nadeln. Dabei ist es jedoch nicht zu umgehen, dass ein Theil des zu sublimirenden Bromides verschmiert und bei stärkerem Erhitzen verkohlt, ohne noch weiteres Sublimat zu liefern.

Will man grössere Mengen des Nitrotolan's darstellen, so empfiehlt es sich, das Di-p-nitro-Stilben-Bromid mit einer überschüssigen Menge Natronkalk zusammenzureiben und dieses Pulver in bedecktem Becherglas einige Stunden lang einer Temperatur von 180° C. auszusetzen. Zieht man jetzt das Pulver mit verdünnter Salzsäure aus, so erhält man einen Rückstand, der das Di-p-nitrotolan enthält. Zur Reinigung wird es dann entweder sublimirt oder aus Aether umkrystallisirt. Der so dargestellte Körper gab bei der Elementaranalyse folgende Daten:

Angewandte Substanz: 0,1501 g

Es wurden erhalten:

Kohlensäure 0,3450 g entsprechend 0,0941 g C.
Wasser: 0,0524 g entsprechend 0,0058 g H

D. i. gefunden:	Berechnet:
C: 62,69%	C: 62,69%
H: 3,87%	H: 2,98%

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Subst.: 0,3250 g
Volumen des gefundenen N: 28,4 cc
Barometerstand: 745,0 mm.
Temperatur: 24° C.

Diese Zahlen ergeben:	Berechnet:
9,64% N	10,44% N.

Die nicht eben besonderen Resultate dieser Analysen mögen wohl ihre Veranlassung in derselben Verunreinigung haben, die schon dem Ausgangsmateriale dem Di-p-nitro-Stilben-Bromid anhaftet.

Das Di-p-nitrotolan wird beim Sublimiren in schönen gelben Nadeln erhalten, die dem sublimirten Dinitro-Stilben nicht unähnlich sind. Aus Lösungen erhält man keine besonders schönen Präparate. Sein Schmelzpunkt liegt bei 288° C. Es ist namentlich in Aether reichlich löslich.

Einwirkung von alkoholischem Schwefelammon auf das Di-p-nitro-Stilben.

In seiner Arbeit über das Di-p-nitro-Stilben beschreibt Strakosch die Darstellung des Nitro-amido-Stilben's und des Di-p-amido-Stilben's. Er führte die Reduction der Nitro-Gruppen mittelst alkoholischen Schwefelammonium's aus, nachdem er andere Reductionsmittel für nicht geeignet befunden hatte. Mir ist es nicht gelungen, ähnliche glatte Resultate zu erhalten, obgleich ich die Vorschriften, welche Strakosch giebt, auf das Genaueste beobachtete. Aus der langen Reihe von Versuchen, die ich unter den verschiedensten Bedingungen anstellte, sei hier nur ein kurzes Resumé gegeben.

Wenn man Di-p-nitro-Stilben im offenen Gefäss mit alkoholischem Schwefelammon erhitzt, den Alkohol abdestillirt und den Rückstand mit conc. Salzsäure auszieht, so erhält man in der salzsauern Lösung nur einen Theil der Reactionsproducte, es bleibt ein in Salzsäure sehr schwer löslicher, am besten mit Alkohol aufzunehmender Körper zurück. Wird die in der conc. Salzsäure gelöste Base mittelst Alkali gefällt, abfiltrirt und dann mit verdünnter Salzsäure übergossen, so löst sich, entgegen der Beobachtung von Strakosch, fast die ganze Menge der Base wieder auf. —

Das Di-p-nitro-Stilben wird bereits bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Einwirkung vom alkoholischen Schwefelammon angegriffen, das Gemisch färbt sich roth, erreicht allmählich eine intensivste Färbung, die dann ebenso langsam wieder abblasst. Selbst wenn ich von dem Reactionsproduct nahm, das nur in der Kälte dargestellt worden war, so konnte ich mittelst conc. Salzsäure keine Substanz ausziehen, die nach der Ausscheidung aus dieser Lösung mittelst Alkali in verdünnter Salzsäure unlöslich gewesen wäre. Sowohl die verdünnte, wie die concentrirte salzsaure Lösung trübten sich stets nach einigem Stehen, wobei die gelbrothe Farbe allmählich in ein schmutziges Rothbraun überging. Diese Eigenthümlichkeit lässt sich durch einen Schwefelgehalt der basischen Reactionsproducte erklären. Vielleicht, dass sich aus gewöhnlichen Sulfhydraten Polysulfide gebildet hatten. Der Schwefel wurde sowohl durch Schmelzen des erhaltenen Productes mit Salpeter und Soda als Schwefelsäure, wie auch nach dem Erhitzen mit Natrium als Schwefelwasserstoff nachgewiesen.

Dass übrigens der Schwefelgehalt nicht von noch anhaftendem Schwefelammon herrühren konnte, wird man nicht bezweifeln, wenn ich angebe, unter welchen Umständen die auf Schwefel zu untersuchenden Substanzen dargestellt wurden:

Erstens wurde das Gemisch von Nitro-Stilben und alkoholischem Schwefelammon ganz zur Trockne eingedampft, dann mit heisser conc. Salzsäure ausgezogen, darauf mit Alkali gefällt und mit viel Wasser ausgewaschen. Dieser Niederschlag, erst mit Salzsäure gelöst und wieder mit Alkali gefällt, war es, der zur Untersuchung auf Schwefel benutzt wurde.

Nach einer Zahl Analysen, die ich mit einigen möglichst einheitlich aussehenden Portionen ausgeführt hatte, drängte sich mir die Ueberzeugung auf, dass ich ein Gemisch von einer ganzen Anzahl verschiedener Körper unter Händen gehabt habe, die alle unter wesentlich denselben

Bedingungen entstanden sind. In Folgendem seien einige Analysenresultate mitgetheilt. Ich habe mich dabei auf Stickstoffbestimmungen der freien Basen und auf Platinbestimmungen der Platindoppelsalze beschränkt.

Die Stickstoffbestimmung verschiedener Portionen gab folgende Daten:

1) Angewandte Subst. 0,2853 g gaben 19,4 cc N bei 12° C und 744 mm Druck.

Das ergiebt: **7,92% N.**

2) Angewandte Subst. 0,1985 g gaben 11,4 cc N bei 11° C und 748 mm Druck.

Das ergiebt: **6,73% N.**

3) Angewandte Subst. 0,3197 g gaben 14,92 cc N bei 15° C. und 737 mm Druck.

Das ergiebt: **5,35% N.**

4) Von denselben Subst. wie bei 3 wurden angewandt 0,2965 g.

Sie gaben 14,45 cc N bei 19° C. und 736 mm Druck.

Das giebt: **5,42% N.**

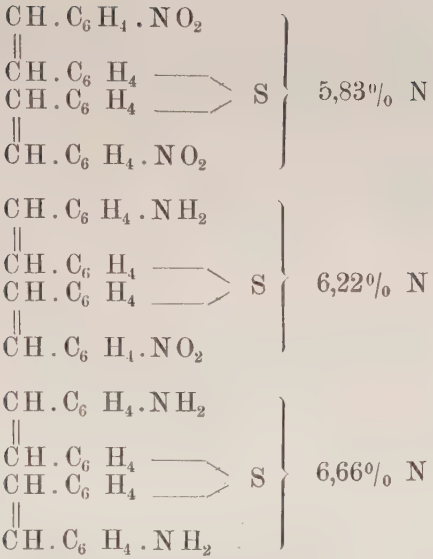
Zum Vergleiche sei der N - Gehalt einiger möglichen Producte angeführt.

Diamido-Stilben: $\begin{matrix} CH.C_6H_4NH_2 \\ \| \\ CH.C_6H_4.NH_2 \end{matrix}$ = 13,33% N.

Nitroamido-Stilben: $\begin{matrix} CH.C_6H_4.NO_2 \\ \| \\ CH.C_6H_4.NH_2 \end{matrix}$ = 11,66% N.

$\begin{matrix} CH.C_6H_4.SH \\ \| \\ CH.C_6H_4.NH_2 \end{matrix}$ = 6,17% N.

$\begin{matrix} CH.C_6H_4.SH \\ \| \\ CH.C_6H_4.NO_2 \end{matrix}$ = 5,44% N.



Einige Pt.-best. ergaben diese Zahlen:

1) Angewandte Subst.: 0,1377 g. Gab nach dem Glühen einen Rückstand von 0,0263 g.

Das ergiebt: **19,12% Pt.**

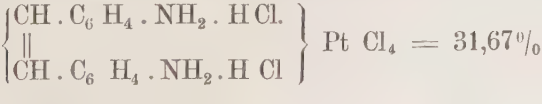
2) Angewandte Subst.: 0,0884 g. Gab nach dem Glühen einen Rückstand von 0,0161 g.

Das ergiebt: **18,21% Pt.**

3) Angewandte Subst.: 0,1467 g. Gab nach dem Glühen einen Rückstand von 0,0318 g.

Das ergiebt: **21,69% Pt.**

Nunmehr sei der Procentgehalt an Platin einiger möglichen Platindoppelsalze angeführt:



$$\left.\begin{matrix} CH.C_6H_4.SH \\ \| \\ CH.C_6H_4.NH_2\ HCl \end{matrix}\right\}_2 \quad PtCl_4 = 22{,}75\%\ Pt.$$

$$\left.\begin{matrix} CH.C_6H_4.NH_2\ HCl. \\ \| \\ \mathbf{CH.C_6H_4} \\ CH.C_6H_4 \\ \| \\ CH.C_6H_4.NO_2 \end{matrix}\right\}_2 \quad PtCl_4 = 14{,}23\%\ Pt.$$

Von der Darstellung des p-Nitrobenzylchlorides her stand eine ansehnliche Menge des bereits oben erwähnten Oeles zur Verfügung. Da es nicht gelingen wollte, die hauptsächlichsten Bestandtheile desselben, das o- und p-Nitrobenzylchlorid zu trennen, so wurde versucht, dasselbe dahin zu verwerthen, dass man von beiden Componenten gemeinsam die Nitro-Stilbene darstellte, die sich dann voraussichtlich leicht hätten von einander trennen lassen. Zu diesem Zwecke wurde die Einwirkung des alkoholischen Kali's auf das Oel einer Untersuchung unterworfen. Wenn das Oel in warmem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge wässriger Kalilauge versetzt wurde, so war von einer Einwirkung überhaupt nichts zu spüren. Bei andauerndem Kochen indessen schien eine Reaktion vor sich zu gehen. Um die Einwirkung zu beschleunigen, empfahl es sich, unter Druck zu arbeiten.

100 g Oel in Alkohol und 60 g Aetzkali in 1 Lt. Wasser gelöst, wurden im Autoclaven einer Temperatur von 200° ausgesetzt. Nach 6stündigem Erhitzen war eine dunkle Lösung erhalten worden, die nur einen geringen, braunen Rückstand zurück liess, welcher allem Anscheine nach Di-p-nitro-Stilben enthielt. Die alkalische Flüssigkeit lieferte beim Ansäuern einen Niederschlag, der anfangs mit heller, gelber Farbe, später aber dunkel rothbraun ausfiel. Da eine völlige Trennung der beiden Körper nicht gelang und die Wahrscheinlichkeit vorlag, dass sie

stellungsisomer seien, so wurde eine Analyse ausgeführt. Vorher wurde die Substanz noch mehrmals gelöst und wieder ausgefällt. Getrocknet, stellt sie ein unscheinbares braunes Pulver dar. Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

I. Verbrennung:

Angewandte Subst.: 0,3183 g.

Es wurden erhalten:

Kohlensäure: 0,6637 g entsprechend 0,1810 g C.
Wasser: 0,1307 g „ „ 0,0145 g H.

Daraus gefunden:

C = 56,86%
H = 4,55%

II. Stickstoffbestimmung.

Angewandte Substanz: 0,3250 g.
Volumen des gefundenen N: 28,4 cc.
Barometerstand: 745,0 cc.
Temperatur: 24° C.

Daraus berechnet sich der Stickstoff zu 10,26%.

Es lässt sich aus diesen Daten keine wahrscheinliche Formel berechnen.

Bemerkt sei noch, dass das Silbersalz bereits bei gelindem Erwärmen äusserst heftig explodirt. Bei längerem Stehen der Säure sublimiren aus dieser heraus kleine weisse Kryställchen, die ebenfalls in Alkali löslich sind. Leider war es nicht möglich, grössere Mengen dieses Körpers darzustellen, um alsdann eine Analyse machen zu können.

Da durch diese Versuche die Ueberzeugung gewonnen worden war, dass das Oel direkt nicht zur Darstellung der beiden Nitro-Stilbene verwendet werden kann, so wurden die Untersuchungen nicht weiter fortgesetzt.

Darstellung des Di-o-nitro-Stilben's.

Das Ausgangsmaterial zu diesen Versuchen wurde z. Th. aus den späteren Krystallisationen des Oeles gewonnen, welche beim Nitriren von Benzylchlorid entstehen; zum Theile wurde das o-Nitrobenzylchlorid des Handels dazu verwandt.

Zuerst wurde ein Versuch der Stilbensynthese ganz analog dem gemacht, wie er sich bei der Darstellung der p-Verbindung bewährt hatte. Es wurden 5 g o-Nitrobenzylchlorid in 75 cbcm Alkohol von 90% gelöst und bei einer Temperatur von 60—70° mit 2 g Aetzkali (in 25 cc aq. gelöst) versetzt. Das Gemisch trübt sich etwas unter Braunfärbung, es wird aber keineswegs, wie bei der Condensation der p-Verbindung sogleich das Stilben ausgeschieden. Vielmehr hat sich nach längerem Stehen ein brauner Brei abgesetzt, der allmählich erstarrt.

Die überstehende klare, alkoholische Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Wasser eine milchige Trübung, welche nach einiger Zeit den suspendirten Niederschlag fallen lässt. Durch seinen Schmelzpunkt von 48° wurde derselbe als unverändertes o-Nitrobenzylchlorid erkannt. Der Rückstand, der sich am Boden des Gefässes abgesetzt hatte, wurde mit Wasserdampf destillirt. Es verflüchtigte sich eine unbeträchtliche Menge von o-Nitrobenzylchlorid, während geringe Mengen von Di-o-nitro-Stilben zurückblieben. — Bei diesem Versuch war also der grösste Theil des angewandten o-Nitrobenzylchlorides unverändert geblieben; nämlich eine kleine Menge war überhaupt nicht angegriffen worden, während ein anderer Theil und zwar der grössere, direkt durch die wässerige Kalilauge ausgefällt worden war und

bei einer Temperatur von 70° in Form eines Oels, am Boden des Gefässes liegend, fast gar nicht an der Umsetzung Theil nehmen konnte. Natürlich war die Ausbeute durchaus unbefriedigend.

Nach verschiedenen weiteren Versuchen bin ich zu dem Resultat gekommen: Man löst 5 g o-Nitrobenzylchlorid in 25 cbcm absolutem Alkohol und versetzt diese Lösung kalt mit einer Solution von 2,5 g Aetzkali in 25 cbcm 80%igem Alkohol. Die Flüssigkeit färbt sich allmählich weingelb, dann dunkler, und nachdem man das Gemisch 24 Stunden lang sich selbst überlassen hat, findet man das Gefäss angefüllt mit kleinen gelbrothen Nadeln von Di-o-nitro-Stilben; wenn man jetzt noch etwas erwärmt, so werden auch die letzten Mengen von Nitrobenzylchlorid angegriffen. — Jedenfalls geht die Synthese des Di-o-nitro-Stilben's bei weitem nicht mit derselben Präcision vor sich, als das bei der p-Verbindung der Fall ist, und es ist interessant, zu constatiren, dass in diesem Falle die Para-Stellung der Nitrogruppen einem viel stärker lockernden Einfluss ausübt, als die Ortho-Stellung, während man sonst gerade eine umgekehrte Wirkung der Nitrogruppen in diesen beiden Stellungen häufig findet[1]).

Die weitere Reinigung des gewonnenen rohen Di-o-nitro-Stilben's ist einfach. Man filtrirt das Produkt von der Mutterlauge ab, wäscht es erst mit verdünntem Alkohol, dann mit reinem Wasser und schliesslich wieder mit Alkohol. Darauf trocknet man es, um es in siedendem Eisessig zu lösen. Man filtrirt eventuell die heisse Lösung, worauf das Di-o-nitro-Stilben beim Erkalten in schönen langen Nadeln von schwachgelber Farbe auskrystallisirt. —

Ueber die Eigenschaften des Di-o-nitro-Stilben's sei Folgendes angeführt. Es ist schwer löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, etwas löslich in Chloroform und zwar mit gelbrother Farbe. In heissem Eisessig löst es sich

1) Vergl. Lellmann, Ber. XVII. Seite 2722.

verhältnissmässig leicht und schiesst aus diesem Lösungsmittel bei langsamem Erkalten in besonders schönen Krystallnadeln an; während bei rascher Abkühlung feine gelbe Flocken ausfallen. Der p-Verbindung correspondirend, löst es sich auch in Nitrobenzol, ebenso in Schwefelsäure, aus der es beim Verdünnen mit Wasser wieder unverändert ausfällt.

Der Schmelzpunkt des reinen Di-o-nitro-Stilben's liegt bei 199° C (uncorr.), während geringe Verunreinigungen denselben nicht unbeträchtlich erhöhen.

Eine Stickstoffbestimmung des dreimal aus Eisessig umkrystallisirten Productes gab folgende Zahlen:

Angewandte Substanz: 0,1527 g.
Volumen des gefundenen N: 14,5 cc.
Barometerstand: 741,0 mm.
Temperatur: 15° C.

Daraus gefunden:	Berechnet:
10,84% N	10,36%

Es wurden auch, wie bei der Para-Verbindung, verschiedene Nebenproducte gefunden. So konnte dem rohen Di-o-nitro-Stilben mit Alkohol eine Beimengung entzogen werden, die jedenfalls isomer mit der ist, welche unter denselben Umständen beim Di-p-nitro-Stilben beschrieben wurde. Mit Säuren konnte auch hier aus der alkalischen Mutterlauge eine Substanz gefällt werden. Diese Körper traten aber in so geringen Mengen auf, dass sie nicht weiter berücksichtigt werden konnten.

Oxydation des Di-o-nitro-Stilben's.

Von kalter, wässriger Kaliumpermanganatlösung wird das Di-o-nitro-Stilben wohl kaum angegriffen. Dagegen findet, entgegen dem Verhalten des p-Nitro-Stilben's bereits bei Wasserbadtemperatur eine Einwirkung des Kaliumpermanganats statt.

1 g Di-o-nitro-Stilben wurde mit einer wässrigen Lösung von 1,5 g Kaliumpermanganat in ungefähr 100 ccm

aq. 4 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Schliesslich wurde das überschüssige Permanganat durch Alkohol reducirt, vom Braunstein abfiltrirt, dieser mit Wasser ausgewaschen, Filtrat und Waschwasser eingeengt und endlich mit Salzsäure angesäuert, worauf ein Niederschlag entstand, der mit verdünntem Alkohol umkrystallisirt bei 145° schmolz. O-Nitrobenzoesäure schmilzt bei 147°; kein Zweifel, dass diese Säure vorlag, zumal auch der intensive süsse Geschmack der o-Nitrobenzoesäure beobachtet wurde.

Di-o-nitro-Stilben-Bromid.

Das Di-o-nitro-Stilben addirt viel leichter Brom als das p-Nitro-Stilben. — Lässt man Brom gasförmig auf trockenes o-Nitro-Stilben einwirken, so bedarf es nicht einmal des Sonnenlichtes, um das Brom zu addiren. Dasselbe wirkt sogar gleich weiter, indem es das Nitro-Stilben verschmiert. Es ist deshalb nicht rathsam, ohne ein verdünnendes Lösungsmittel zu arbeiten. Eisessig als bestes Lösungsmittel für das Di-o-nitro-Stilben schien am geeignetsten zur Bromirung. Indessen wurde diese Voraussetzung durch die Experimente nicht bestätigt. Es wird nur wenig gutes Bromid gewonnen, während die grössere Menge des Nitro-Stilben's verschmiert. Bessere Resultate wurden dagegen erhalten, als Chloroform in Anwendung gebracht wurde. Reines Dinitro-Stilben wurde im Mörser zu einem möglichst feinen Pulver gerieben und 3 Gewichtstheile dieses Pulvers in Chloroform suspendirt. Darauf wurden 2 Theile Brom zugesetzt und das Gemisch unter öfterem Umschütteln dem Sonnenlichte ausgesetzt. Im hellen Sonnenschein war die rothe Farbe des Brom's bereits innerhalb 15 Minuten verblasst, und an Stelle des gelblichen Dinitro-Stilben's befand sich ein weisses krystallinisches Pulver. Dieses wurde einigemale mit Chloroform ausgewaschen und aus Benzol umkrystallisirt. Die Brombestimmung desselben konnte nicht, wie die des p-Bromides durch Kochen mit alko-

holischem Kali ausgeführt werden. Die Resultate fielen stets zu hoch aus. — Es war nöthig, das Bromid mit rauchender Salpetersäure und salpetersaurem Silber im zugeschmolzenen Rohr zu erhitzen. Bei 220° war noch immer nicht alle organische Substanz zersetzt, weshalb die Temperatur bis auf 260° gesteigert werden musste.

Angewandte Substanz: 0,3026 g
Es wurden erhalten: 0,2948 g Ag Br.
entsprechend: 0,1254 Br.

Daraus gefunden:	Berechnet:
37,83% Br.	37,35% Br.

Das Di-o-nitro-Stilben-Bromid ist sehr viel beständiger, als das p-Nitro-Bromid. Es schmilzt bei 233° und löst sich leicht in Eisessig und Benzol. Aus letzterem namentlich krystallisirt es schön, indem es wasserhelle, ausserordentlich stark lichtbrechende Kryställchen von tafelförmiger, anscheinend monokliner Gestalt bildet. In den sonst gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es nicht eben beträchtlich löslich, doch auch in keinem ganz unlöslich.

Einwirkung von essigsaurem Kali auf Di-o-nitro-Stilben-Bromid.

Wenn man das Bromid mit essigsaurem Kali in alkoholischer oder Eisessig-Lösung zusammenbringt und im offenem Gefäss erhitzt, so findet kaum eine Einwirkung statt. Man ist daher gezwungen, unter Druck zu arbeiten.

Es wurde eine Schiessröhre mit 3 g Bromid, überschüssigem, essigsaurem Kali und Eisessig beschickt, zugeschmolzen und etwa 4 Stunden lang auf 160° erhitzt. Die vorher wasserhelle Flüssigkeit zeigt nach dem Erkalten eine röthliche Färbung und ist von blassrothen Krystallen durchzogen. Diese wurden von der Flüssigkeit getrennt, mit Eisessig abgewaschen und aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt. Bei mikroskopischer Betrachtung zeigt das Product deutlich zwei verschiedene Körper, einen hellen in

Nadeln krystallisirenden und einen andren dunkelroth gefärbten, der anscheinend amorph ist. Obgleich das Präparat in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich löslich ist, war es nicht möglich, die Componenten zu trennen. Der Schmelzpunkt war nicht konstant zu erhalten; er schwankte bei den einzelnen Fractionen der Krystallisation zwischen 150—180° C. Ebenso weisen die gefundenen analytischen Zahlen auf ein Gemisch zweier verschiedener Körper hin:

1. Verbrennung:

Angewandte Subst.: 0,3171 g.
Es wurde erhalten:
Kohlensäure: 0,5799 g. entsprechend 0,15815 C.
Wasser: 0,0689 g. „ „ 0,00765 H.

Daraus gefunden:
C = 49,82%
H = 2,41%.

2. Verbrennung:

Angewandte Substanz: 0,2482 g.
Es wurde erhalten:
Kohlensäure: 0,4549 g entsprechend 0,12406 C.
Wasser: 0,0413 g „ „ 0,00459 H.

Daraus gefunden:
C = 49,98%
H = 1,85%

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz: 0,2104 g.
Erhalten: 16,8 cc N.
Barometerstand: 746 mm
Temperatur: 26° C.

Daraus gefunden:
8,68% N.

Das erwartete Product der Di-o-nitro-Hydrobenzoinessigsäureester verlangt 55,66% C, 4,12% H und 7,21% N.

Die in Vorstehendem beschriebene Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Elbs ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. Ad. Claus und Herrn Prof. Dr. K. Elbs für die mir bei meinen Untersuchungen in stets gleicher Liebenswürdigkeit zu Theil gewordene Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i/B., August 1887.

Felix Bauer.